

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004年5月13日 (13.05.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/039885 A1(51) 国際特許分類⁷: C08L 63/00, G02F 1/1339

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/013619

(22) 国際出願日: 2003年10月24日 (24.10.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2002-319600 2002年11月1日 (01.11.2002) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三井化学株式会社 (MITSUI CHEMICALS, INC.) [JP/JP]; 〒105-7117 東京都港区東新橋一丁目5番2号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 宮脇 孝久

(MIYAWAKI, Takahisa) [JP/JP]; 〒299-0265 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 八城 賢一 (YASHIRO, Kenichi) [JP/JP]; 〒299-0265 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 永田 桂 (NAGATA, Kei) [JP/JP]; 〒299-0265 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内 Chiba (JP).

(81) 指定国 (国内): CN, JP, KR, US.

規則4.17に規定する申立て:

— USのための発明者である旨の申立て (規則4.17(iv))

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: SEALANT COMPOSITION FOR LIQUID CRYSTAL AND PROCESS FOR PRODUCING LIQUID-CRYSTAL DISPLAY PANEL WITH THE SAME

(54) 発明の名称: 液晶シール剤組成物及びそれを用いた液晶表示パネルの製造方法

(57) Abstract: A sealant composition for liquid crystals which is excellent in adhesion, moisture impermeability, and heat resistance and is highly suitable for thermal bonding with a platen press; and a liquid-crystal display cell. The sealant composition for liquid crystals is characterized by comprising (1) an alkoxysilylated modified epoxy resin obtained by reacting (a) an epoxy resin having at least one hydroxy group per molecule with (b) an alkoxysilylated compound with alcohol elimination, (2) a latent epoxy hardener, and (3) a filler having an average particle diameter of 0.1 to 10 μm and optionally further containing (4) an epoxy resin having 1.2 epoxy groups per molecule on the average and (5) an aprotic solvent inactive with epoxy groups which is compatible with epoxy resins and has a boiling point of 140 to 220°C.(57) 要約: 本発明は、接着性や耐透湿性、耐熱特性に優れ、さらに、枚葉プレス加熱接着方式に優れた、液晶シール剤組成物及び液晶表示セルを提供することである。この液晶シール剤組成物は、(1)(a)1分子中に少なくとも1個のヒドロキシ基を有するエポキシ樹脂と(b)アルコキシシリル基含有化合物を脱アルコール反応させて得られるアルコキシシリル基含有変性エポキシ樹脂、(2)潜在性エポキシ硬化剤、(3)平均粒径が0.1~10 μm の充填剤、さらに必要に応じて、(4)一分子中にエポキシ基を平均1.2個以上有するエポキシ樹脂、(5)エポキシ樹脂と相溶しかつ沸点が140~220°Cの範囲にあるエポキシ基に対し不活性な非プロトン性溶剤を成分とする液晶シール剤組成物であることを特徴としている。

BEST AVAILABLE COPY

WO 2004/039885 A1

明 細 書

液晶シール剤組成物及びそれを用いた液晶表示パネルの製造方法

技術分野

- 5 本発明は、接着性や耐透湿性、耐熱性に優れた液晶表示パネル用シール剤組成物、それを用いた液晶表示パネルの製造方法、液晶表示パネルに関するものである。

背景技術

- 10 近年、携帯電話をはじめ各種機器の表示パネルとして、軽量・高精細を特徴とした液晶表示パネルが広く使用されるようになった。また、その使用環境も、液晶表示パネルの用途の多様化と共に、益々厳しくなっている。さらに、液晶表示セルも高精細化、均質かつ高品位なものが要求されている。

- 15 液晶シール剤組成物は、液晶表示パネルを構成する部材として重要な透明電極や配向膜を適宜配した透明なガラス基板又は同プラスチック基板の間に液晶を封入し、それが外部に漏れないように封じ込めるために用いられるものである。このシール剤には、一液型のエポキシ樹脂系熱硬化型樹脂組成物が広く使用されている。

- 20 携帯電話、カーナビゲーション用表示パネルを始めとする小型液晶パネルの場合、屋外や乗用車内などで使用するため、液晶表示パネルに対して、耐衝撃性や耐高温高湿性の向上が要求され、液晶シール剤組成物に対しても、接着性の向上、耐熱性が強く求められる。

- 25 熱硬化型エポキシ樹脂組成物の接着性を向上させる手法としては、CTBN、ATBN、エーテルエラストマー等のゴム状成分、または、それらゴム状成分で変性されたエポキシ樹脂成分を多量に添加して、応力緩和性、接着性を向上させることが一般的である。このような場合、ゴム状成分の持つ低いガラス転移温度(T_g)の影響により、硬化体の T_g が低下し耐熱性が不十分となってしまう。

また、液晶シール剤組成物に使用されるエポキシ樹脂組成物の耐熱性を向上させるために、ガラス繊維、ガラス粒子、無定形シリカなどの充填剤を多量に混合

する方法ある。しかし、耐熱性は向上するものの、硬化体が脆くなり接着性が低下する傾向にある。

液晶表示パネル分野の生産現場では、より均質で高品質な液晶表示パネルの生産性を向上させるため、加熱接着工程時間を短縮する動きがある。生産性の点からは、多数枚一括加熱圧縮接着方式が良いとされ、広く実施されている。多数枚一括加熱圧縮接着方式は、片方の基板に液晶シール剤組成物が塗られた液晶セル構成用基板2枚組を多数組積層した状態で真空圧縮後、加熱炉にて加熱接着工程を経て生産される方式である。さらに、枚葉プレス加熱接着方式、すなわち、液晶セル用透明基板2枚組を一組ずつ加熱圧縮接着シールする方法が新たに提案された。

この枚葉プレス加熱接着方式の場合、例えば、特開平10-273644号公報には、(a) 液状エポキシ樹脂、(b) 環球法による軟化点が75℃以下のノボラック樹脂からなる硬化剤、(c) 粒径が10μm以下の充填剤、及び(d) 硬化促進剤を必須成分とし、(a) 成分と(b) 成分の混合物が液状であるか又は環球法の測定で50℃以下の軟化点を有することを特徴とする液晶シール剤組成物が提案されている。このようなエポキシ樹脂成分や硬化剤成分が液状や低軟化点の場合、枚葉プレス加熱接着方式による加熱硬化工程では、急激な粘度低下を引き起こすため、シール形状の断線やシール内発泡現象等を引き起こしやすい傾向にあった。また、液晶シール剤組成物の硬化物ガラス転移温度が低くなるため、耐熱性が劣る傾向にあった。

特開2001-64483号公報にはエポキシ樹脂、硬化剤、エポキシ化ポリブタジエン、無機充填剤を含む液晶表示パネル用シール剤組成物が提案されている。この公報ではエポキシ化ポリブタジエン成分を必須としている。しかし、この場合枚葉プレス加熱接着方式においてシール形状保持性は優れるものの、エポキシ化ポリブタジエン成分のガラス転移温度が低いため、液晶シール剤組成物の硬化物ガラス転移温度も低くなり、耐熱性が劣る傾向にあった。

したがって、本発明は、枚葉プレス加熱接着方式に対応可能でかつ高速生産性が発揮でき、しかもセルの接着性、耐透湿性、耐熱特性に優れた新規な液晶シール剤組成物を提供することを目的としている。

発明の開示

本発明者らは上記問題を解決するために、鋭意検討した結果、下記の液晶シール剤組成物であれば上記問題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

- 5 すなわち、本発明の液晶シール剤組成物は、(1) (a) 1分子中に少なくとも1個のヒドロキシル基を有するエポキシ樹脂と(b) アルコキシシリル基含有化合物を脱アルコール縮合反応させて得られるアルコキシシリル基含有変性エポキシ樹脂、(2) 潜在性エポキシ硬化剤、(3) 平均粒径が0.1~10 μ mである充填剤、さらに必要に応じて、(4) 一分子中にエポキシ基を平均1.2
- 10 以上有するエポキシ樹脂、(5) エポキシ樹脂と相溶しかつ沸点が140~220℃の範囲にあるエポキシ基に対し不活性な非プロトン性溶剤、(6) その他の添加剤からなるものである。

本発明の液晶表示パネルの製造方法は、液晶枚葉プレス加熱接着方式において、前記液晶シール剤組成物を用いて熱硬化を行うことを特徴としている。

- 15 また、本発明の液晶表示パネルは、上記液晶表示パネルの製造方法によって製造されたことを特徴としている。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明に使用する液晶シール剤組成物に関して詳細に説明する。

- 20 本発明に係わるの液晶シール剤組成物とは、具体的に(1) (a) 1分子中に少なくとも1個のヒドロキシル基を有するエポキシ樹脂と(b) アルコキシシリル基含有化合物を脱アルコール縮合反応させて得られるアルコキシシリル基含有変性エポキシ樹脂、(2) 潜在性エポキシ硬化剤、(3) 平均粒径が0.1~10 μ mである充填剤、さらに必要に応じて、(4) 一分子中にエポキシ基を平均1.2
- 25 2以上有するエポキシ樹脂、(5) エポキシ樹脂と相溶しかつ沸点が140~220℃の範囲にあるエポキシ基に対し不活性な非プロトン性溶剤、(6) その他の添加剤からなるものである。まず、これらの各構成成分について具体的に説明する。

(1-1) アルコキシシリル基含有変性エポキシ樹脂

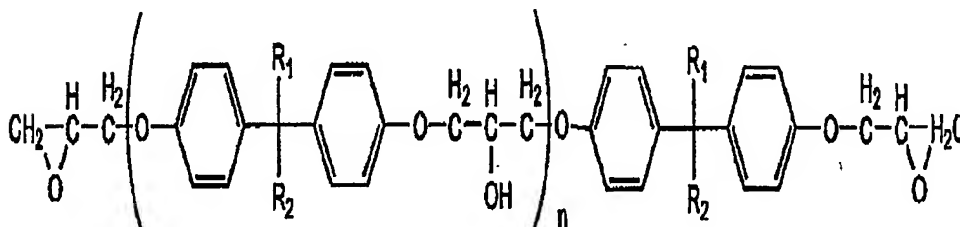
(a) 1分子中に少なくとも1個のヒドロキシル基を有するエポキシ樹脂
上記要件を満たすエポキシ樹脂のうち少なくとも1種であれば特に限定されない。
例えば、ビスフェノール型エポキシ樹脂、カルボン酸変性エポキシ樹脂、グリシ
ジル基及びヒドロキシル基含有ラジカル共重合体等が挙げられる。

5 [ビスフェノール型エポキシ樹脂]

ビスフェノール型エポキシ樹脂は、下記式(1) [化1] で表される、

[化1]

— (1)



- 10 (式中R1、R2はメチル基または水素原子を表し、nは繰り返し数を表す。nは1以上のものを含んでいれば、nが0のものを相当量含んでいても良い。) ビスフェノール型エポキシ樹脂の具体例としては、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールAD型エポキシ樹脂が挙げられる。また、これらビスフェノール型エポキシ樹脂の水添物も好適に使用で
15 きる。

[カルボン酸変性エポキシ樹脂]

エポキシ樹脂中のエポキシ基の一部を、分子内に少なくとも一つのカルボキシル基を含有する化合物等を予め反応させることにより、分子内に2級ヒドロキシル基を形成させたカルボキシル変性エポキシ樹脂も好適に使用できる。この場合、
20 エポキシ樹脂中のエポキシ基1当量に対して、分子内に少なくとも一つのカルボキシル基を含有する化合物中のカルボキシル基0.01～0.6当量を塩基性触媒下で反応させることにより、分子内に2級ヒドロキシル基を有するカルボキシル変性エポキシ樹脂が得られる。

[グリシジル基及びヒドロキシル基含有ラジカル共重合体]

グリシジル（メタ）アクリレート等のグリシジル基含有ラジカル共重合性モノマー、及び、ヒドロキシルエチル（メタ）アクリレート等のヒドロキシル基含有ラジカルモノマー、及び、その他共重合性モノマーとの共重合物等の、1分子内に

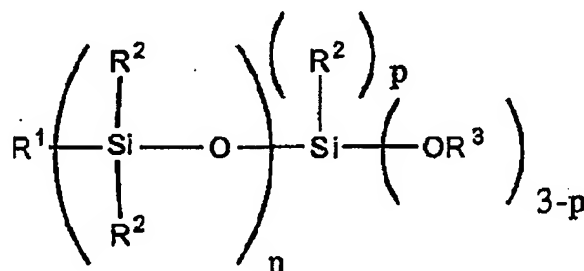
5 グリシジル基及びヒドロキシル基を併せ持ったラジカル共重合体も好適に使用可能である。

（b）アルコキシシリル基含有化合物

本発明に用いる（b）アルコキシシリル基含有化合物は下記式（2）〔化2〕で表される、

10 〔化2〕

———（2）



（式中、R¹はアルコキシ基、ビニル基、（メタ）アクリロイル基、カルボキシル基、エポキシ基、グリシジル基、アミノ基、メルカプト基を有してもよい炭素数1～8のアルキル基、フェニル基又は炭素数1～8のアルケニル基を、R²は炭素数1～8のアルコキシシリル基、アルキル基及び又はフェニル基を、R³は炭素数1～8のアルキル基を、nは0～6の整数を、pは0～2の整数を表す。）

で表される化合物である。このようなアルコキシシリル基含有化合物の具体例には、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、

20 テトライソプロポキシシラン、テトラブトキシシラン等のテトラアルコキシシラン類、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリプロポキシシラン、メチルトリブトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、n-プロピルトリメトキシシラン、n-プロピルトリエトキシシラン、イソプロピルトリメトキシシラン、イソプロピルトリエトキシシ

ラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、N-2（アミノエチル）3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニルアミノプロピルトリメトキシシラン等のトリアルコキシシラン類等が挙げられる。

また、上記化合物の部分縮合物も好適に使用可能である。

（1-2）アルコキシシリル基含有変性エポキシ樹脂の製造法

（1-2）アルコキシシリル基含有変性エポキシ樹脂の製造方法は、特に限定されないが、例えば、特開平2001-59011号公報、特開平2002-249539号公報等に記載の変性方法が挙げられる。

（a）1分子中に少なくとも1個のヒドロキシル基を含有するエポキシ樹脂と

（b）アルコキシシリル基含有化合物を仕込み、加熱して副生するアルコールを留去しながら反応させることにより行われる。反応温度は50～130℃、好ましくは70～110℃であり、全反応時間は1～24時間程度である。この反応は、（b）アルコキシシリル基含有化合物自体の重縮合反応が過剰に進行するのを防ぐために、実質的に非水条件下で行うことが望ましい。また、上記の脱アルコール縮合反応に際しては、反応促進のために従来公知の促進剤を使用することが可能である。促進剤の例としては、ジブチル錫ジラウレート、ステアリン酸亜鉛等の有機金属化合物等が挙げられる。

また、上記反応は溶剤中でも無溶剤中でも行うことができる。溶剤としては、

（a）1分子中に少なくとも1個のヒドロキシル基を有するエポキシ樹脂と（b）アルコキシシリル基含有化合物への溶解性が良好で、且つ、これらの化合物に対して非活性な有機溶剤が好適である。このような有機溶剤としては、例えば、

メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶剤、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶剤、トルエン、キシレン等の芳香族系溶剤等の非プロトン性溶剤が挙げられる。

- (a) 1分子中に少なくとも1個のヒドロキシル基を有するエポキシ樹脂に対する (b) アルコキシシリル基含有化合物の使用割合としては、(b) アルコキシシリル基含有化合物のアルコキシシリル1当量に対して、(a) のエポキシ樹脂のヒドロキシル当量は0.01~0.5の範囲が好ましい。上記当量比が0.01未満であると未反応のアルコキシシリル基含有化合物が増え、0.5を超えると十分な耐熱性が得られず好ましくない。こうして得られた (1) アルコキシシリル基含有シラン変性エポキシ樹脂には未反応のエポキシ樹脂成分や未反応のアルコキシシリル基含有化合物が含有されていても良い。

- (a) のヒドロキシル基を有するエポキシ樹脂に対する (b) アルコキシシリル基含有化合物アルコキシシリル基含有変性エポキシ樹脂の変性状態は例えば、 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 溶液) により、エポキシ環のメチンピーク (3.3 ppm 付近) が保持状態されていることと、及び、エポキシ樹脂中の水酸基のピーク (3.85 ppm 付近) の消失状態により確認できる。

- 液晶シール剤組成物中の (1) アルコキシシリル基含有変性エポキシ樹脂の使用量は、全液晶シール剤100重量%に (1) を1~30重量%含有することが好ましい。この範囲内であれば、液晶シール剤組成物の粘度安定性が良好で、かつ、硬化体のTgが高いため耐熱性に優れ、接着性が高くなるので好ましい。

(2) 潜在性エポキシ硬化剤

本発明において使用される (2) 潜在性エポキシ硬化剤としては、加熱によってエポキシ樹脂に硬化反応作用を付与できる公知の潜在性エポキシ硬化剤を選定使用できる。

- 公知の潜在性エポキシ硬化剤の具体例として、イミダゾールアダクト型硬化剤、ジシアンジアミド変性硬化剤、ジシアンジアミド、ジヒドラジド系硬化剤、イミダゾール系硬化剤、アミンアダクト型硬化剤、アミン/酸無水物アダクト型硬化剤、多価フェノール化合物、酸無水物系硬化剤等が挙げられる。

(2) 潜在性エポキシ硬化剤としては、その融点または環球法による軟化点温度が100℃以上であるアミン系硬化剤を少なくとも1種含有していることが望ましい。このアミン系硬化剤として例えば、イミダゾールアダクト型硬化剤、ジシアンジアミド変性硬化剤、1, 8-ジアザビシクロ(5, 4, 0)ウンデセナー
5 7誘導体、ジシアンジアミド、ヒドラジド系硬化剤、アミンアダクト型硬化剤、イミダゾール系誘導体等が挙げられる。(2) 潜在性エポキシ硬化剤としては、融点130℃以上のイミダゾール系硬化剤を少なくとも1種以上使用することがさらに好ましい。融点が130℃以上のイミダゾール系硬化剤の具体例としては、
10 1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾリウムトリメリテイト(融点175℃~183℃)、2-フェニルイミダゾール イソシアヌル酸付加物(融点135℃)、2, 4-ジアミノ-6-[2'-メチルイミダゾリル-(1')] -エチル-s-トリアジン(融点248℃~258℃)等が挙げられる。

(2) 潜在性エポキシ硬化剤は、本発明の液晶シール剤組成物100重量%中に2~40重量%含有することが好ましい。この範囲であると、本発明の液晶シール剤組成物の硬化が充分で、硬化物Tg、及び、接着性が良好でありまた、組成物の室温での粘度安定性が好適である。

[液晶セル製造時のプレキュア工程におけるアミン系硬化剤の作用効果]

(1) アルコキシシリル基含有変性エポキシ樹脂は、その分子中に(b) アルコキシシリル基含有化合物に由来するアルコキシ基を有している。このアルコキシ基は、液晶表示セルを製造する際のプレキュア工程において、液晶シール剤組成物中の(b) アルコキシシリル基含有化合物のゾルゲル硬化が進行し、実質的に脱アルコール化され、アルコキシシリル基が実質的に残存していないことが、パネル貼り合わせ後のシール外観が良好となり望ましい。プレキュア工程でのアルコキシシリル基含有変性エポキシ樹脂のゾルゲル硬化が不十分であると、枚葉
20 ホットプレスによる加熱圧着工程中に、シール内の残存アルコキシシリル基による脱アルコール縮合反応が進行し、シール内発泡等のシール外観の低下を引き起こす可能性がある。液晶シール剤組成物中にアミン系硬化剤が存在すると、後述する通常60~110℃の温度で実施されるプレキュア工程において、ゾルゲル硬化による脱アルコール縮合反応を促進することが可能となるため、プレキュ
25

ア工程後に実質的にアルコキシ基が存在しない状態になり好ましい。このアミン系硬化剤は、さらに、以降の加熱本硬化工程においてエポキシ樹脂成分の硬化剤としても機能する。

5 (2) 潜在性エポキシ硬化剤としては、本発明の液晶シール剤組成物の粘度安定性が良好で、プレキュア工程におけるアルコキシシリル基のゾルゲル硬化性、及び、加熱本硬化工程でのエポキシ樹脂成分への硬化性の観点から、融点が130℃以上のイミダゾール系硬化剤であることがより好ましい。

(3) 平均粒径が0.1～10μmである充填剤

10 本発明で用いる(3)平均粒径が0.1～10μmである充填剤は、通常電子材料分野で充填剤として使用可能なものであればいずれでもよい。具体的には、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、硫酸バリウム、硫酸マグネシウム、珪酸アルミニウム、珪酸ジルコニウム、酸化鉄、酸化チタン、酸化アルミニウム(アルミナ)、酸化亜鉛、二酸化珪素、チタン酸カリウム、カオリン、タルク、アスベスト粉、石英粉、雲母、ガラス繊維等の無機充填剤が挙げられる。また、ポリメ
15 タクリル酸メチル、ポリスチレン及びこれらと共重合可能なモノマー類を共重合した共重合体、コアシェル型アクリル粒子等の公知の有機充填剤も使用可能である。

また、これら(3)充填剤を予めエポキシ樹脂やシランカップリング剤等でグラフト化変性させたのち使用することも可能である。

20 本発明で用いる(3)充填剤の平均粒径はレーザー法で0.1～10μm、好ましくは0.3～5μmである。平均粒径が上記範囲内であると、液晶セル製造時のセルギャップ幅の寸法安定性が一層向上し好ましい。

本発明で使用する(3)充填剤の使用量は、全液晶シール剤100重量%中に、5～30重量%の含有量が好ましく、より好ましくは、10～20重量%である。
25 充填剤の使用範囲が上記範囲内であると、液晶シール剤組成物のガラス基板上への塗布安定性が良好で、セルギャップ幅の寸法安定性も良好である。

(4) 1分子中にエポキシ基を平均1.2個以上有するエポキシ樹脂

本発明の液晶シール剤組成物には、(1)アルコキシシリル基含有エポキシ樹脂に加えて、アルコキシシリル変性されていないエポキシ樹脂を併用することも

可能である。併用するエポキシ樹脂としては1分子中にエポキシ基を平均1.2個以上有するエポキシ樹脂とすることが望ましく、好ましくは1分子中にエポキシ基を平均1.7個以上、特に好ましくは平均2個以上6個以下であることがさらに好ましい。1分子中にエポキシ基を平均1.2個以上とすることにより耐熱性が向上し好ましい。これらのエポキシ樹脂はそれぞれ単独でも相異なる樹脂の混合物であってもよく、室温で固体または液体に関わらず使用できる。

これらのエポキシ樹脂は所定量のエポキシ基を含有するエポキシ樹脂又はその混合物であれば特に制限はなく、単官能性エポキシ樹脂と多官能性エポキシ樹脂の混合物または多官能エポキシ樹脂の単独または混合物を用いることができる。

また、それらの変性エポキシ樹脂なども使用できる。液晶シール剤組成物中のエポキシ樹脂の官能基数は液体クロマトグラフィーで分取後、エポキシ基当量と重量平均分子量とから該エポキシ樹脂固有の官能基数を求めることが出来る。(4) 1分子中にエポキシ基を1.2個以上有するエポキシ樹脂の具体例として、脂肪族グリシジルエーテル化合物、芳香族グリシジルエーテル化合物、トリスフェノール型グリシジルエーテル化合物、ハイドロキノン型グリシジルエーテル化合物、レゾルシノール型グリシジルエーテル化合物、脂肪族グリシジルエステル化合物、芳香族グリシジルエステル化合物、脂肪族グリシジルエーテルエステル化合物、芳香族グリシジルエーテルエステル化合物、脂環式グリシジルエーテル化合物、脂肪族グリシジルアミン化合物、ビスフェノール型グリシジルエーテル化合物、芳香族グリシジルアミン化合物、ヒダントイン型グリシジル化合物、ビフェニル型グリシジル化合物、ノボラック型グリシジルエーテル化合物、グリシジル基含有(メタ)アクリル系共重合体、エポキシ化ジエン重合体等が挙げられる。なおこれら以外の変性エポキシ樹脂や変性エポキシ樹脂を併用することも可能である。

[変性エポキシ樹脂]

(4) 1分子中にエポキシ基を1.2個以上有するエポキシ樹脂として、アルコキシシリル基含有変性エポキシ樹脂以外の変性エポキシ樹脂も、本発明シール剤組成物の特性を損なわない範囲で、混合して使用することも可能である。変性エポキシ樹脂の具体例とし、ウレタン変性エポキシ樹脂、ポリスルフィド変性エポキシ樹脂、ゴム変性エポキシ樹脂(CTBN、ATBN等による変性)、ポリア

ルキレングリコール型エポキシ樹脂、エーテルエラストマー添加ビスフェノール A 型エポキシ樹脂、アクリル変性エポキシ樹脂等が挙げられる。本願発明の液晶シール剤組成物では、ゴム状変性物がエポキシ樹脂中に粒子として形状を保持するものが特に好ましい。これら変性エポキシ樹脂を併用すると、液晶シール剤組成物の応力緩和性が向上し、さらに優れた接着強度が発現する傾向にある。

(5) エポキシ樹脂と相溶しかつ沸点が 140～220℃の範囲にあるエポキシ基に対し不活性な非プロトン性溶剤

本発明の液晶シール剤組成物では、ディスペンス塗布性やスクリーン印刷性を向上させるために、(5) エポキシ樹脂と相溶しかつ沸点が 140～220℃の範囲にあるエポキシ基に対し不活性な非プロトン性溶剤を使用することが可能である。

本発明で使用する (5) エポキシ基に対し不活性な非プロトン性溶剤の使用量としては、液晶シール剤組成物 100 重量%中に 5～30 重量%が好ましい。溶剤の使用量が上記範囲内であれば、ガラス基板等の被着体に対する濡れ性が良好で、且つ、ディスペンス塗布性やスクリーン印刷性が良好で好ましい。

また、(5) エポキシ基に対し不活性でかつ非プロトン性溶剤として、エポキシ樹脂と相溶し、且つ、エポキシ樹脂に対して不活性で沸点が 140～220℃の範囲にある溶剤から選ばれる。具体的な例は、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノンの如きケトン系溶剤、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレンジブチルエーテル等のエーテル系溶剤、プロピレングリコールジアセテート、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート等のエステル系溶剤が挙げられる。プロピレングリコールメチルエーテル、ジプロピレングリコールメチルエーテル等のプロトン系溶剤の使用は、液晶シール剤組成物の貯蔵中に (1) アルコキシシリル基含有エポキシ樹脂の脱アルコール反応が促進され、液晶シール剤組成物の粘度安定性が損なわれる傾向にあるので好ましくない。

(6) その他の添加剤

本発明では必要に応じて、イオントラップ剤、イオン交換剤、レベリング剤、顔料、染料、可塑剤、消泡剤等の添加剤が使用可能である。

液晶シール剤組成物の調整方法

本発明の液晶シール剤組成物の調整は、（１）アルコキシシリル基含有変性エポキシ樹脂、（２）潜在性エポキシ硬化剤、（３）平均粒径が $10\mu\text{m}$ 以下の充填剤、必要に応じ（４）一分子中にエポキシ基を平均１．２個以上有するエポキシ樹脂、（５）エポキシ樹脂と相溶しかつ沸点が $140\sim 220^{\circ}\text{C}$ の範囲にあるエポキシ基に対し不活性な非プロトン性溶剤、（６）その他の添加剤等を適宜添加し、混合すれば良く、特に限定はない。混合に、例えば、双腕式攪拌機、ロー

5 エポキシ基に対し不活性な非プロトン性溶剤、（６）その他の添加剤等を適宜添加し、混合すれば良く、特に限定はない。混合に、例えば、双腕式攪拌機、ロー

ル混練機、２軸押出機、ボールミル混練機等すでに公知の混練機械を介して行い、最終的に真空脱泡処理後にガラス瓶やポリ容器に密封充填され、貯蔵される。

液晶シール剤組成物の物性

- 10 液晶シール剤組成物の硬化前の粘度としては特に限定はないが、E型粘度計による 25°C 粘度が、好ましくは $1\sim 1000\text{Pa}\cdot\text{s}$ 、より好ましくは $5\sim 500\text{Pa}\cdot\text{s}$ 、更に好ましくは $10\sim 200\text{Pa}\cdot\text{s}$ の範囲が良い。

液晶表示パネルの製造方法

- 15 本発明の液晶表示パネルは、例えば、本発明の液晶シール剤組成物をガラス製またはプラスチック製の液晶セル用基板の接合シール構成部位に印刷またはディスペンス塗布し、 $60\sim 110^{\circ}\text{C}$ でプレキュアー後、もう一方の未塗布対象同基板との対で位置合わせを行った後、その対基板を $100\sim 160^{\circ}\text{C}$ で熱圧縮処理し、該対基板を $2\sim 7\mu\text{m}$ の範囲で均質な厚みに接合固定させる方法により製造される。その際、液晶シール剤組成物を完全硬化させて接着シールする際には事前
- 20 にプレキュアー処理を行い、液晶シール剤組成物中の脱メタノール成分、揮発成分を取り除くことが必要である。一般的なプレキュアー条件としては温度が $60\sim 110^{\circ}\text{C}$ の範囲、乾燥時間として $5\sim 60$ 分である。プレキュアー温度を高温にすると短時間乾燥にすることができ好ましい。用いられる液晶セル用基板としては、例えば、ガラス基板、プラスチック基板が挙げられる。前記した基板
- 25 群では酸化インジウムで代表される透明電極やポリイミド等で代表される配向膜、その他無機質イオン遮蔽膜等が必要部に施工された、いわゆる液晶セル構成用ガラス基板または同プラスチック基板が用いられる。基板に液晶シール剤組成物を塗布する方法には特に限定はなく、例えばスクリーン印刷塗布方法またはディスペンサー塗布方法などで行うことができる。また、塗布後は、必要に応じて

予備乾燥して、張り合わせ、加熱圧縮接着シールする方法で接合するが、その際の加熱硬化条件としては特に制約するものではなく、およそ100～160℃で0.5～24時間である。

- 5 また、熱圧縮・接着工程を枚葉熱プレスで製造する場合、仮ギャップ保持性を確保できる条件は、特に制約するものではないが、好ましくは100～160℃で2～10分程度接合後、圧を開放、取り出し、引き続き同温度下に調整された加熱オープン中で完全硬化養生させるなどの2段または複数の加熱工程や養生工程を経て製造して良い。

- 10 ここで、枚葉熱プレスとは、一セット枚ずつ接合する仕様の熱プレス機を意味し、真空中に熱を加えることが出来る枚葉熱プレス機器を真空枚葉熱プレス、または、大気圧下で熱板を介して強制的に加熱圧縮接着するタイプの剛体枚葉熱プレスとが知られている。いずれの枚葉熱プレス方式であってもよい。また前記した熱圧縮・接着工程を前記枚葉熱プレス等とは別に多段熱プレスを使用することも可能である。

15 液晶表示パネル

- 本発明の液晶表示パネルとは、本発明の液晶シール剤組成物をガラス製またはプラスチック製の液晶セル用基板の接合シール構成部位に印刷またはディスペンス塗布し、60～110℃でプレキュア後、もう一方の未塗布対象同基板との対で位置合わせを行った後、その対基板を100～160℃で熱圧縮処理し、該対
- 20 基板を2～7μmの範囲で均質な厚みに接合固定させることで得られ、該セル内に液晶材料を注入し、注入孔を2液硬化型、又は、紫外線硬化型液晶シール材組成物で封孔させて得られた液晶表示素子である。2液硬化型、又は、紫外線硬化型液晶シール材組成物としては既に公知のものを使用して良い。

液晶材料にも制約は無く、例えばネマチック液晶や強誘電液晶等が好適である。

- 25 本発明で得られた液晶表示素子は、例えば、エム シャット (M. Schadt) とダブリュ ヘルフリッヒ (W. Helfrich) らが提唱したTN型 (Twisted Nematic) の液晶素子あるいはSTN型 (Super Twisted Nematic) の液晶素子、または、クラーク (N. A. Clark) とラガウェル (S. T. Lagerwall) により提唱された強誘電型液

晶素子、また薄膜トランジスター（TFT）を各画素に設けた液晶表示素子等が好ましい例として挙げられる。

実施例

以下、実施例により本発明を詳細に説明するがこれに限定されるものではない。

- 5 実施例記載の％、部とはそれぞれ重量％、重量部を意味する。また、実施例で用いた原材料は以下の通りである。

〔試験方法〕

（液晶シール剤の硬化体ガラス転移温度測定）

- 10 液晶シール剤の硬化体膜厚が $100\mu\text{m}$ 厚になるように薄膜状に塗布し、 90°C 、 10 分でプレキュア処理後、さらに、 120°C 、 60 分加熱処理し、約 $100\mu\text{m}$ 厚の硬化体を作成した。硬化体の動的粘弾性測定には、東洋精機製作所製「レオグラフソリッドL-1R」を使用し、 10Hz の周波数で、 $5^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の等速昇温測定を行うことにより、損失正接（ $\tan \delta$ ）のピークトップ温度をガラス転移温度（ T_g ）として算出した。

- 15 （接合シール試験）

実施例1に示された条件下の枚葉プレス硬化工程を経て製造された液晶表示用テストパネルを 20 倍拡大鏡で拡大して観察し、シールラインの乱れの有無、およびシール部の発泡発生によるシール不良箇所の有無を測定した。

（接着性試験）

- 20 JIS K6850に従い実施した。被着体にはSUS304を使用した。被着体に液晶シール剤組成物を $25\text{mm}\times 10\text{mm}$ の面積で塗布し、試験片を 90°C 、 10 分プレキュア処理した後、貼り合わせて治具で固定した後、 120°C 、 60 分加熱処理を行い、接着試験片を作成した。引張り試験機（インテスコ社製）で、せん断接着強度を測定した。接着強度が 20MPa 以上のものを接着性が良好として記号○で、また 10MPa 以上 20MPa 未満であった場合を接着性がやや劣るものとして記号△で、 10MPa 未満であった場合を接着性が劣るものとして記号×で実施例中に記載した。

（耐熱接着性試験）

接着性試験の項と同様に作成した接着試験片を120℃の条件下で、接着性試験と同様にせん断接着強度を測定した。接着強度が20MPa以上のものを接着性が良好として記号○で、また10MPa以上20MPa未満であった場合を接着性がやや劣るものとして記号△で、10MPa未満であった場合を接着性が劣るものとして記号×で実施例中に記載した。

(接着性試験)

接着性試験の項と同様に作成した接着試験片を121℃、2気圧、湿度100%の条件で20時間、プレッシャークッカーテストを行い、接着性試験と同様にせん断接着強度を測定した。接着強度が20MPa以上のものを接着性が良好として記号○で、また10MPa以上20MPa未満であった場合を接着性がやや劣るものとして記号△で、10MPa未満であった場合を接着性が劣るものとして記号×で実施例中に記載した。

[使用原材料等]

(1) アルコキシシリル基含有変性エポキシ樹脂

以下に示す合成例1、合成例2のアルコキシシリル基含有変性エポキシ樹脂を合成し使用した。

(合成例1) 攪拌機、コンデンサー付き分水器、温度計、窒素気流管を備えた、4つ口フラスコに、ビスフェノールF型エポキシ樹脂(大日本インキ化学工業製・商品名エピクロン830S、エポキシ当量175g/eq)900gに、メチルエチルケトン200gを加え、Nフェニルγ-アミノプロピルトリメトキシシラン(信越化学工業製・商品名KBM573)を5g添加し、60℃に加熱し均一分散させた。さらにテトラメトキシシラン(信越化学工業製・商品名KBM04)400g添加し、さらにジブチル錫ジラウレート(日東化成社製・商品名ネオスタンU-100)1gを加え、80℃で、生成するメタノールを留去しながら5時間加熱処理を行い、さらに、同様の温度で減圧処理を行うことにより、メチルエチルケトンとメタノールを留去し、メトキシシリル基含有変性エポキシ樹脂を製造した。得られたメトキシシリル変性エポキシ樹脂のエポキシ当量は305g/eqであった。

(合成例2) 攪拌機、コンデンサー付き分水器、温度計、窒素気流管を備えた、4つ口フラスコに、グリシジル基、及び、ヒドロキシル基含有アクリル系樹脂(三井化学製・商品名アルマテックスPD1700、エポキシ当量175 g/eq.、ヒドロキシル当量1100 g/eq.) 900 gに、メチルエチルケトン200 gを加え、60℃に加熱し均一分散させた。さらにテトラメトキシシラン(信越化学工業製・商品名KBM04) 200 g添加し、さらにジブチル錫ジラウレート(日東化成社製・商品名ネオスタンU-100) 1 gを加え、80℃で、生成するメタノールを留去しながら5時間加熱処理を行い、さらに、同様の温度で減圧処理を行うことにより、メチルエチルケトンを留去し、メトキシシリル基含有変性エポキシ樹脂を製造した。得られたメトキシシリル変性エポキシ樹脂のエポキシ当量は916 g/eqであった。

(2) 潜在性エポキシ硬化剤

ヒドラジド系硬化剤として融点が120℃の3-ビス(ヒドラジノカルボエチル)-5-イソプロピルヒダントイン(味の素社製・商品名アミキュアVDH-J)、イミダゾール系硬化剤として、2, 4-ジアミノ-6-[2'-エチル-4'-メチルイミダゾリル-(1')] -エチル-s-トリアジン(融点248℃~258℃、四国化成社製・商品名キュアゾール2E4MZ-A)、フェノール系硬化剤成分として、キシリレンフェノール樹脂である三井化学製・商品名ミレックスXLC-LL(軟化点; 76.5℃)を選定使用した。

(3) 平均粒径が0.1~10 µmである充填剤

無定形アルミナとしてバイコウスキー社製・商品名「バイカロックスCR-10」(平均粒径0.4 µm)、有機充填剤としてゼオン化成社製・商品名「F351」(平均粒径0.2 µm)をそれぞれ選定使用した。また、無定形シリカとして信越化学製品・商品名「MU-120」(電子顕微鏡観察法で求めた一次平均粒径0.02 µm)を比較例に使用した。

(4) エポキシ樹脂

エポキシ樹脂として、ビスフェノールA型液状エポキシ樹脂(三井化学社製・商品名エポミックR-140P; エポキシ当量185 g/eq.)、O-クレゾールノボラックエポキシ樹脂(日本化薬社製・商品名; EOCN-1020-7

5 ; エポキシ当量 200 g / e q . 軟化点 75℃) 、 及び、 以下の合成例 3 によるアクリルゴム変性エポキシ樹脂を選定使用した。

(合成例 3) アクリルゴム変性エポキシ樹脂の合成

攪拌機、気体導入管、温度計、冷却管を備えた 2000ml の四つ口フラスコ
5 中に、液状エポキシ樹脂としてビスフェノール A 型エポキシ樹脂 (エポミック R-140P・三井化学社製) 600 g、アクリル酸 12 g、ジメチルエタノールアミン 1 g、トルエン 50 g を加え、空気を導入しながら 110℃ で 5 時間反応させ二重結合を導入した。次にブチルアクリレート 350 g、グリシジルメタクリレート 20 g、ジビニルベンゼン 1 g、アゾビスジメチルバレロニトリル 1 g、
10 及びアゾビスイソブチロニトリル 2 g を加え反応系内に窒素を導入しながら 70℃ で 3 時間反応させ更に 90℃ で 1 時間反応させた。次いで 110℃ の減圧下で脱トルエンを行い、該組成物を光硬化触媒の存在下に低温で速硬化させその硬化物の破断面モルフォロジーを電子顕微鏡で観察して分散ゴム粒子径を測定する方法で得た平均粒径が 0.05 μ m の微架橋型アクリルゴム微粒子が均一に分散
15 したアクリルゴム変性エポキシ樹脂を得た。

(5) 溶剤

エポキシ樹脂と相溶しかつ沸点が 140~220℃ の範囲にあるエポキシ基に対し不活性な非プロトン性溶剤として、プロピレングリコールジアセテート (ダウケミカル製・商品名「ダウノール PGDA」) (沸点; 191℃) を選定使用
20 した。

[実施例 1]

プロピレングリコールジアセテート (ダウケミカル社製・商品名ダウノール PGDA) 15 部にキシリレンフェノール樹脂 (三井化学製・商品名ミレックス XLC-LL) 30 部、オークレゾールノボラックエポキシ樹脂 (日本化薬製、商品
25 名 EOCN-1020-75) 10 部を加熱溶解し、さらに、合成例 1 のアルコキシルシリル基含有変性エポキシ樹脂を 15 部、合成例 3 のアクリル変性エポキシ樹脂 10 部、キュアゾール 2E4MZ-A 3 部、充填剤として CR-10 17 部をミキサーで予備混合して次に 3 本ロールで固体原料が 5 μ m 以下になるまで混練して、混練物を真空脱泡処理して液晶シール剤組成物 (P1) を得た。

液晶シール剤組成物（P 1）は、E型粘度計による25℃初期粘度が50 Pa・sであった。液晶シール剤組成物（P 1）の接合シール試験結果、硬化体のガラス転移温度測定結果、接着性試験結果、耐熱接着性試験結果、接着性試験結果をそれぞれ表2に示した。

- 5 接合シール試験は以下のように実施した。液晶シール剤組成物（P 1）の100部に対し、5 μmのガラス短繊維スペーサー5部を配合し、十分混合して得た真空脱気組成物を、まず、透明電極と配向膜処理された液晶セル用ガラス基板（以下の記載では単にITO基板と呼ぶ）に、1基板当たり1インチサイズ上下左右各1の合計4セルからなるパターンをディスペンサー塗布し、シール剤塗布幅約
- 10 0.7 mm、シール剤塗布厚み約22～25 μmからなるITO基板を得た。その後、90℃熱風乾燥器で10分乾燥し、対になるべき別のITO基板を載せ、位置合わせ後に、プレス圧0.03 MPa/cm²、160℃/6分、常陽工学製の剛体枚葉熱プレスにて一次接合シール試験を10回繰り返し実施した。その結果、シール貫通泡の発生によるシール不良箇所やシールラインの乱れは1サンプル
- 15 も無く、所望の5±0.1 μmセルギャップ厚みを持つ液晶表示用セル基板がすべてのセルで製造可能であった。

[実施例2～5]

表1の処方に従って配合し、実施例1と同様にして本発明請求範囲内の液晶シール剤組成物を製造し、実施例1と同様に評価した。

20 [比較例1～3]

アルコキシシリル基含有変性エポキシ樹脂を使用せず、添加剤成分としてシランカップリング剤成分を使用した以外は実施例1と同様にして、液晶シール剤組成物（C 1～C 3）を製造し、実施例1と同様に評価した。

- 表2の結果から明らかなように、本発明の液晶シール剤組成物は、枚葉プレス
- 25 加熱接着方式に好適で、接着性、耐熱性、に優れることが確認された。

一方、比較例1～3はアルコキシシリル基含有変性エポキシ樹脂を使用していないため、枚葉プレス加熱接着方式及び、耐熱特性、接着性が劣っている。

表 1

液晶シール剤組成物

組成物		実施例					比較例		
		P1	P2	P3	P4	P5	C1	C2	C3
(1) アロキシシリル基含有変性エポキシ樹脂	合成例 1	15	—	20	25	28	—	—	—
	合成例 2	—	25	—	—	—	—	—	—
(2) エポキシ樹脂用潜在性硬化剤	アミキュア VDH-J	—	—	10	10	—	—	—	—
	キュアゾール 2E4MZ-A	3	3	3	3	3	3	3	3
	ミレックス XLC-LL	30	25	—	—	34	35	35	30
(3) 充填剤	MU-120	—	—	—	—	—	2	12	2
	CR-10	17	16	27	17	15	20	10	15
	F351	—	—	—	—	10	—	—	—
(4) 分子内に 1.2 個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂	エポミック R140P	—	3	—	25	5	—	10	15
	EOCN-1020-75	10	—	15	—	—	10	—	—
	合成例 3	10	10	10	20	—	10	10	10
(5) 溶剤	ダワノール PGDA	15	18	15	—	—	15	15	5
添加剤	KBM403	—	—	—	—	5	5	5	20

(1) アロキシシリル基含有変性エポキシ樹脂；

合成例 1、ヒスフェノール F 型液状エポキシ樹脂の N-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン及び

5 テトラメトキシシラン変性品

合成例 2、グリジール基、及び、ヒドロキシ基含有アクリル系共重合体の N-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン及びテトラメトキシシラン変性品

(2) エポキシ樹脂用潜在性硬化剤；

アミキュア VDH-J；味の素社製、1,3-ビス(ヒドロキシノカルホエチル)-5-イソプロピルヒダントイン、

10 キュアゾール 2E4MZ-A；2,4-ジアミノ-6-[2'-エチル-4'-メチルイミダゾリル(1')]-エチル-s-トリアジン、

ミレックス XLC-LL；三井化学社製 キシリレンフェノール樹脂

(3) 充填剤；

MU-120；信越化学工業社製、微粒子シリカ

15 CR-10；パイコウスキー社製、無定形アルミナ

F351；セウ化成製、コアシェルアクリル粒子

(4) 分子内に 1.2 個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂；

エポミック R140P；三井化学製、ヒスフェノール A 型液状エポキシ樹脂

E0CN-1020-75; 日本化薬製、0-クレゾールポリアセチレン樹脂

合成例 3、アクリロニトリル変性エポキシ樹脂

(5) ダイワノール PGDA; ダイウミカル製、プロピレングリコールアセテート

添加剤; KBM403; γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン

5

表 2

液晶シール剤組成物試験結果

試験項目	実施 例 1	実施 例 2	実施 例 3	実施 例 4	実施 例 5	比較 例 1	比較 例 2	比較 例 3
液晶シール剤組成物	P 1	P 2	P 3	P 4	P 5	C 1	C 2	C 3
硬化体ガラス転移温度測定結果 (°C)	133	130	142	145	148	115	101	115
接合シール試験結果 シールラインの乱れ有無 シール内発泡の有無 枚葉熱プレス適性	なし なし 適す	なし なし 適す	なし なし 適す	なし なし 適す	なし なし 適す	有り 有り 不適	有り 有り 不適	有り 有り 不適
接着試験結果	○	○	○	○	○	△	○	○
耐熱接着性試験結果	○	○	○	○	○	△	×	△
接着性試験結果	○	○	○	○	○	△	×	×

10

産業上の利用可能性

本発明の液晶用シール剤組成物は、接着性、耐透湿性および耐熱特性に優れているために、各種機器の表示パネルのシール剤として有用である。

15

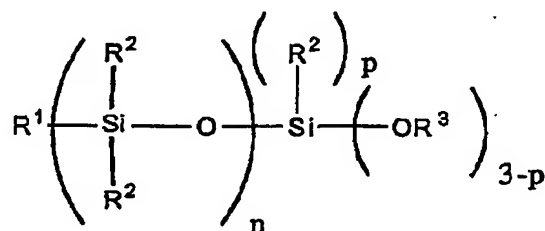
20

請求の範囲

1. (1) (a) 1分子中に少なくとも1個のヒドロキシ基を有するエポキシ樹脂と、(b) 下記式(2) [化2] で表されるアルコキシシリル基含有化合物

5 [化2]

----- (2)



(式中、R¹は炭素数1～8のアルコキシ基、ビニル基、アクリロイル基、メタアクリロイル基、カルボキシ基、エポキシ基、グリシジル基、アミノ基、メルカプト基を有してもよい炭素数1～8のアルキル基、フェニル基又は炭素数1～8のアルケニル基を、R²は炭素数1～8のアルコキシシリル基、炭素数1～8のアルキル基又はフェニル基を、R³は炭素数1～8のアルキル基を、nは0～6の整数を、pは0～2の整数を表す。) を脱アルコール縮合反応して得られるアルコキシシリル基含有変性エポキシ樹脂、(2) 潜在性エポキシ硬化剤、(3) 平均
10 粒径が0.1～10 μmである充填剤とを含む1液型エポキシ樹脂組成物を特徴とする液晶シール剤組成物。

2. さらに、

(4) 一分子中にエポキシ基を平均1.2個以上有するエポキシ樹脂を含むこと
20 を特徴とする請求の範囲第1項に記載の液晶シール剤組成物。

3. 前記(1) アルコキシシリル基含有変性エポキシ樹脂が液晶シール剤組成物
100重量%中に1～30重量%含有されていることを特徴とする請求の範囲第
1項または第2項に記載の液晶シール剤組成物。

4. 前記(2)潜在性エポキシ硬化剤のうち、少なくとも1種が、アミン系潜在性硬化剤であり、かつ、その融点または環球法による軟化点温度が100℃以上であることを特徴とする請求の範囲第1項～第3項のいずれかに記載の液晶シール剤組成物。

5

5. 請求項4に記載の(2)潜在性エポキシ硬化剤のうち、少なくとも1種が、融点130℃以上のイミダゾール系硬化剤である請求の範囲第1項～第4項のいずれかに記載の液晶シール剤組成物。

10

6. 前記(3)充填剤が液晶シール剤組成物100重量%中に5～30重量%含有する請求の範囲第1項～第5項のいずれかに記載の液晶シール剤組成物。

15

7. (5)エポキシ樹脂と相溶しかつ沸点が140～220℃の範囲にあるエポキシ基に対し不活性な非プロトン性溶剤が液晶シール剤組成物100重量%中に5～30重量%含有する請求の範囲第1項～第6項のいずれかに記載の液晶シール剤組成物。

20

8. 請求の範囲第1項～7項のいずれかに記載の液晶シール剤組成物を用いて熱硬化を行うことを特徴とする液晶表示パネルの製造方法。

9. 請求の範囲第8項に記載された液晶表示パネルの製造方法によって製造されたことを特徴とする液晶表示パネル。

25

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/13619

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08L63/00, G02F1/1339

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08L63/00-63/10, G02F1/1339

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPIL, Derwent

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2001-100224 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 13 April, 2001 (13.04.01), Full text (Family: none)	1-9
Y	JP 2001-100223 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 13 April, 2001 (13.04.01), Full text (Family: none)	1-9
Y	JP 8-234216 A (Sumitomo Bakelite Co., Ltd.), 13 September, 1996 (13.09.96), Full text (Family: none)	1-9



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
22 January, 2004 (22.01.04)

Date of mailing of the international search report
03 February, 2004 (03.02.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/13619

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 5-295087 A (Kyoritsu Kagaku Sangyo Kabushiki Kaisha), 09 November, 1993 (09.11.93), Full text (Family: none)	1-9
Y	JP 2002-12818 A (Arakawa Chemical Industries, Ltd.), 15 January, 2002 (15.01.02), Full text (Family: none)	1-9
Y	JP 2002-179762 A (Arakawa Chemical Industries, Ltd.), 26 June, 2002 (26.06.02), Full text (Family: none)	1-9
A	JP 54-76698 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 19 June, 1979 (19.06.79), Full text (Family: none)	1-9
P,A	JP 2003-48953 A (Arakawa Chemical Industries, Ltd.), 21 March, 2003 (21.03.03), Full text (Family: none)	1-9
A	JP 11-174673 A (JSR Corp.), 02 July, 1999 (02.07.99), Full text (Family: none)	1-9
P,A	JP 2003-280004 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 02 October, 2003 (02.10.03), Full text (Family: none)	1-9

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 IntCl⁷ C08L63/00, G02F1/1339

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
 IntCl⁷ C08L63/00-63/10, G02F1/1339

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)
 WPIL Derwent

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2001-100224 A (三井化学株式会社) 2001. 04. 13, 全文 (ファミリーなし)	1-9
Y	JP 2001-100223 A (三井化学株式会社) 2001. 04. 13, 全文 (ファミリーなし)	1-9
Y	JP 8-234216 A (住友ベークライト株式会社) 1996. 09. 13, 全文 (ファミリーなし)	1-9

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日
 22. 01. 2004

国際調査報告の発送日
 03. 2. 2004

国際調査機関の名称及びあて先
 日本国特許庁 (ISA/J P)
 郵便番号 100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
 加賀 直人

4 J 9843

電話番号 03-3581-1101 内線 3455

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 5-295087 A (協立化学産業株式会社)1993. 11. 09, 全文 (ファミリーなし)	1-9
Y	JP 2002-12818 A (荒川化学工業株式会社)2002. 01. 15, 全文 (ファミリーなし)	1-9
Y	JP 2002-179762 A (荒川化学工業株式会社)2002. 06. 26, 全文 (ファミリーなし)	1-9
A	JP 54-76698 A (信越化学工業株式会社)1979. 06. 19, 全文 (ファミリーなし)	1-9
PA	JP 2003-48953 A (荒川化学工業株式会社)2003. 02. 21, 全文 (ファミリーなし)	1-9
A	JP 11-174673 A (ジェイエスアール株式会社)1999. 07. 02, 全文 (ファミリーなし)	1-9
PA	JP 2003-280004 A (三井化学株式会社)2003. 10. 02, 全文 (ファミリーなし)	1-9

10/531279

第Ⅷ欄 (iv) 発明者である旨の申立て (米国を指定国とする場合)

申立ては実施細則第 214 号に規定する以下の標準文書を使用して作成しなければならない。第Ⅷ欄と同欄(i)~(v)の備考の総論部分、及び本頁に特有の事項について第Ⅷ欄(v)の備考を参照。この欄を使用しないときは、この用紙を願書に含めないこと。

発明者である旨の申立て (規則 4.17(iv)及び 51 の 2.1(a)(iv))
(米国を指定国とする場合)

私は、特許請求の範囲に記載され、かつ特許が求められている対象に関して、自らが最初、最先かつ唯一の発明者である (発明者が 1 名しか記載されていない場合) か、あるいは共同発明者である (複数の発明者が記載されている場合) と信じていることを、ここに申し立てる。

本申立ては、本書がその一部をなす国際出願を対象としたものである (出願時に申立てを提出する場合)。

本申立ては、国際出願 PCT/_____を対象としたものである (規則 26 の 3 に従って申立てを提出する場合)。

私は、特許請求の範囲を含め、上記国際出願を検討し、かつ内容を理解していることを、ここに表明する。私は、PCT 規則 4.10 の規定に従い、上記出願の願書において主張する優先権を特定し、かつ、「先の出願」という見出しの下に、出願番号、国名又は世界貿易機関の加盟国名、出願日、出願月、出願年を記載することで、米国以外の少なくとも一国を指定している PCT 国際出願を含め、優先権を主張する本出願の出願日より前の出願日を有する、米国以外の国で出願された特許又は発明証の出願をすべて特定している。

先の出願:

私は、連邦規則法典第 37 編規則 1.56 (37 C.F.R. § 1.56) に定義された特許性に関し重要であると知った情報について開示義務があることを、ここに承認する。さらに、一部継続出願である場合、先の出願の日から一部継続出願の PCT 国際出願日までの間に入手可能になった重要な情報について開示義務があることを承認する。

私は、表明された私自身の知識に基づく陳述が真実であり、かつ情報と信念に関する陳述が真実であると信じていることをここに申し立てる。さらに、故意に虚偽の陳述などを行った場合は、米国法典第 18 編第 1001 条に基づき、罰金、拘禁、又はその両方により処罰され、またそのような故意による虚偽の陳述は、本出願又はそれに対して与えられるいかなる特許についても、その有効性を危うくすることを理解した上で陳述が行われたことを、ここに申し立てる。

氏名: 宮脇 孝久

住所: 袖ヶ浦市 日本国

(都市名、米国の州名 (該当する場合) 又は国名)

郵便のあて名: 〒299-0265 日本国千葉県袖ヶ浦市長浦 580-32

三井化学株式会社内

国籍: 日本国 JAPAN

発明者の署名: Takuhisa Miyawaki
(国際出願の願書に発明者の署名がない場合、規則 26 の 3 に基づいて国際出願の出願後に申立ての補充や追加がなされた場合。署名は代理人ではなく、発明者のものでなければならない。)

日付: 17. 10. 03

(国際出願の願書に発明者の署名がない場合、規則 26 の 3 に基づいて国際出願の出願後に申立ての補充や追加がなされた場合)

氏名: 八城 賢一

住所: 袖ヶ浦市 日本国

(都市名、米国の州名 (該当する場合) 又は国名)

郵便のあて名: 〒299-0265 日本国千葉県袖ヶ浦市長浦 580-32

三井化学株式会社内

国籍: 日本国 JAPAN

発明者の署名: Kenichi Yashiro
(国際出願の願書に発明者の署名がない場合、規則 26 の 3 に基づいて国際出願の出願後に申立ての補充や追加がなされた場合。署名は代理人ではなく、発明者のものでなければならない。)

日付: 17. 10. 03


(国際出願の願書に発明者の署名がない場合、規則 26 の 3 に基づいて国際出願の出願後に申立ての補充や追加がなされた場合)

☒ この申立ての続葉として「第Ⅷ欄(iv)の続き」がある

第Ⅷ欄(i)~(v)の続き 申立て

第Ⅷ欄(i)~(v)の紙面が不足する場合(同欄(iv)において2人以上の発明者を記載する場合を含む)、「第Ⅷ欄... (i)~(v)の番号を記載)の続き」としたうえ、当該申立てと同様に必要事項を記載する。2以上の申立てにおいて紙面不足がある場合、それぞれに別々の欄を使用する。この追記欄を使用しないときは、この用紙を願書に含めないこと。

第Ⅷ欄(iv)の続き

氏名 永田 桂 

住所 袖ヶ浦市 日本国

郵便のあて名 〒299-0265 日本国千葉県袖ヶ浦市長浦580-32
三井化学株式会社内

国籍 日本国 JAPAN

発明者の署名 Kei. Nagata

日付: 17. 10. 03

PATENT COOPERATION TREATY

F000273 WO

PCT

NOTIFICATION CONCERNING
SUBMISSION OR TRANSMITTAL
OF PRIORITY DOCUMENT

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

From the INTERNATIONAL BUREAU

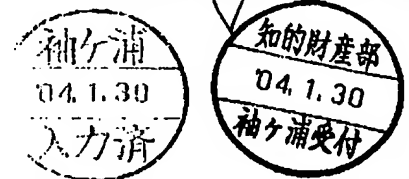
To:

MITSUI CHEMICALS, INC.
INTELLECTUAL PROPERTY DIVISION
580-32, Nagaura
Sodegaura-shi, Chiba 299-0265
Japan

Date of mailing (day/month/year) 17 January 2004 (17.01.2004)	IMPORTANT NOTIFICATION
Applicant's or agent's file reference F000273	
International application No. PCT/JP2003/013619	
International publication date (day/month/year) Not yet published	
Applicant MITSUI CHEMICALS, INC. et al.	International filing date (day/month/year) 24 October 2003 (24.10.2003) Priority date (day/month/year) 01 November 2002 (01.11.2002)

- By means of this Form, which replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents, the applicant is hereby notified of the date of receipt by the International Bureau of the priority document(s) relating to all earlier application(s) whose priority is claimed. Unless otherwise indicated by the letters "NR", in the right-hand column or by an asterisk appearing next to a date of receipt, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).
- (If applicable) The letters "NR" appearing in the right-hand column denote a priority document which, on the date of mailing of this Form, had not yet been received by the International Bureau under Rule 17.1(a) or (b). Where, under Rule 17.1(a), the priority document must be submitted by the applicant to the receiving Office or the International Bureau, but the applicant fails to submit the priority document within the applicable time limit under that Rule, the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.
- (If applicable) An asterisk(*) appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b) (the priority document was received after the time limit prescribed in Rule 17.1(a) or the request to prepare and transmit the priority document was submitted to the receiving Office after the applicable time limit under Rule 17.1(b)). Even though the priority document was not furnished in compliance with Rule 17.1(a) or (b), the International Bureau will nevertheless transmit a copy of the document to the designated Offices, for their consideration. In case such a copy is not accepted by the designated Office as priority document, Rule 17.1(c) provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

<u>Priority date</u>	<u>Priority application No.</u>	<u>Country or regional Office or PCT receiving Office</u>	<u>Date of receipt of priority document</u>
01 Nove 2002 (01.11.2002)	2002/319600	JP	12 Dece 2003 (12.12.2003)



The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No. (41-22) 338.90.90	Authorized officer taieb AKREMI (Fax 338 9090) Telephone No. (41-22) 338 9416
--	---

L0272

PCT/PTO 13 APR 2005

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCT

NOTICE INFORMING THE APPLICANT OF THE
COMMUNICATION OF THE INTERNATIONAL
APPLICATION TO THE DESIGNATED OFFICES

(PCT Rule 47.1(c), first sentence)

To:

MITSUI CHEMICALS, INC. INTELLECTUAL PROPERTY
DIVISION
580-32, Nagaura
Sodegaura-shi, Chiba 299-0265
JAPONDate of mailing (day/month/year)
13 May 2004 (13.05.2004)Applicant's or agent's file reference
F000273

IMPORTANT NOTICE

International application No.
PCT/JP2003/013619International filing date (day/month/year)
24 October 2003 (24.10.2003)Priority date (day/month/year)
01 November 2002 (01.11.2002)

Applicant

MITSUI CHEMICALS, INC. et al

1. Notice is hereby given that the International Bureau has **communicated**, as provided in Article 20, the international application to the following designated Offices on the date indicated above as the date of mailing of this notice:

CN, JP, KR, US

In accordance with Rule 47.1(c), third sentence, those Offices will accept the present notice as conclusive evidence that the communication of the international application has duly taken place on the date of mailing indicated above and no copy of the international application is required to be furnished by the applicant to the designated Office(s).

2. The following designated Offices have waived the requirement for such a communication at this time:

None

The communication will be made to those Offices only upon their request. Furthermore, those Offices do not require the applicant to furnish a copy of the international application (Rule 49.1(a-bis)).

3. Enclosed with this notice is a copy of the international application as published by the International Bureau on 13 May 2004 (13.05.2004) under No. WO 2004/039885

4. **TIME LIMITS for filing a demand for international preliminary examination and for entry into the national phase**

The applicable time limit for entering the national phase will, **subject to what is said in the following paragraph**, be **30 MONTHS** from the priority date, not only in respect of any elected Office if a demand for international preliminary examination is filed before the expiration of **19 months** from the priority date, but also in respect of any designated Office, in the absence of filing of such demand, where Article 22(1) as modified with effect from 1 April 2002 applies in respect of that designated Office. For further details, see *PCT Gazette* No. 44/2001 of 1 November 2001, pages 19926, 19932 and 19934, as well as the *PCT Newsletter*, October and November 2001 and February 2002 issues.

In practice, **time limits other than the 30-month time limit** will continue to apply, for various periods of time, in respect of certain designated or elected Offices. For **regular updates on the applicable time limits** (20, 21, 30 or 31 months, or other time limit), Office by Office, refer to the *PCT Gazette*, the *PCT Newsletter* and the *PCT Applicant's Guide*, Volume II, National Chapters, all available from WIPO's Internet site, at <http://www.wipo.int/pct/en/index.html>.

For filing a **demand for international preliminary examination**, see the *PCT Applicant's Guide*, Volume I/A, Chapter IX. Only an applicant who is a national or resident of a PCT Contracting State which is bound by Chapter II has the right to file a demand for international preliminary examination (at present, all PCT Contracting States are bound by Chapter II).

It is the applicant's **sole responsibility** to monitor all these time limits.

The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Authorized officer

Yoshiko Kuwahara

Facsimile No.+41 22 740 14 35

Facsimile No.+41 22 338 90 90

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.